

50

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 08 F 110/10

C 08 F 8/46

C 10 M 1/36

DE 27 02 604 A 1

11

21

Offenlegungsschrift 27 02 604

Aktenzeichen: P 27 02 604.6

Anmeldetag: 22. 1. 77

Offenlegungstag: 27. 7. 78

Unionsprioritāt:

Bezeichnung: Polyisobutene

⑦

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Erfinder: Boerzel, Paul, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Bronstert, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Carlsberg;
Hovemann, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6832 Hockenheim



Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 25 30 378

DE-OS 25 24 868

DE-OS 21 53 893

DE-OS 17 20 954

DE-OS 17 20 369

DE-OS 15 94 432

DE-OS 15 93 358

DE 27 02 604 A 1

7.78 809 830/278

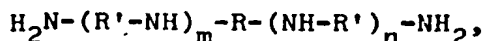
4/90

SECRET//NOFORN

Patentansprüche

2702604

1. Polyisobutene des mittleren Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100 , gekennzeichnet durch einen Anteil $E = 60$ bis 90% an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei $E = 100\%$ dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartig reaktive Doppelbindung hätte.
2. Polyisobutene gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Anteil von bis zu $20\text{ Gew.}\%$ anderer C_4 -Monomeren als Isobuten als polymerisatbildende Einheiten.
3. Verfahren zur Herstellung der Polyisobutene gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation von Isobuten mit Hilfe von Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei -50 bis $+30^\circ\text{C}$ vornimmt, hierbei auf 1 Mol Isobuten 1 bis $20\text{ mmol Bortrifluorid}$ verwendet und die mittlere Polymerisationsdauer auf 1 bis 10 Minuten begrenzt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man neben dem Bortrifluorid Cokatalysatoren mitverwendet, wie sie für die kationische Polymerisation an sich bekannt sind.
5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von reinem Isobuten C_4 -Schnitte mit einem Gehalt von mindestens $35\text{ Gew.}\%$ Isobuten einsetzt.
6. Verwendung der Polyisobutene gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Mineralölhilfsmitteln, indem man sie in an sich bekannter Weise mit Maleinsäureanhydrid und anschließend mit Aminen der Formel



wobei R und R' für Alkylengruppen mit $2 - 4$ C-Atomen und m und n für die Werte $1 - 5$ stehen, *aussetzt*.

BASF Aktiengesellschaft

809830/0276

ORIGINAL INSPECTED

6700 Ludwigshafen, 20.01.1977

Polyisobutene

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyisobutene sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Polymerisation von Isobuten mit Hilfe verschiedener Initiatoren, darunter Bortrifluorid, ist allgemein bekannt, z.B. aus "High Polymers", Band XXIV (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971), Seite 713 f. Je nach den ebenfalls an sich bekannten Polymerisationstechniken erhält man hierbei Produkte unterschiedlichen mittleren Polymerisationsgrades P, wobei solche Polymeren mit $P = 10$ bis 100 besondere Bedeutung als Zwischenprodukte für Mineralöhlhilfsmittel haben. Setzt man diese Polyisobutene (man müßte sie zutreffender als Oligoisobutene bezeichnen, jedoch ist dieser Begriff im Schrifttum weniger gebräuchlich) mit Maleinsäureanhydrid um, bilden sich Additionsverbindungen, aus denen man durch Umsetzung mit Aminen hochwertige Schmieröladditive erhält.

Diese Additionsreaktion tritt praktisch allerdings nur zwischen dem Maleinsäureanhydrid und einer endständigen Doppelbindung im Polyisobuten, die vom Kettenabbruch herrührt, ein. Auch β -ständige Doppelbindungen vermögen noch bis zu einem gewissen Grade mit Maleinsäureanhydrid zu reagieren, wogegen mit innenständigen Doppelbindungen so gut wie keine Umsetzung stattfindet. Bezeichnet man den Anteil der reaktionsfähigen, überwiegend endständigen Doppelbindungen im Polyisobuten mit E, so wäre die relative Wirksamkeit W des Schmieröladditives 100 %, wenn alle theoretisch möglichen Doppelbindungen endständig wären, also E ebenfalls den Wert 100 % hätte. Dies trifft aber für die Praxis nicht zu, in der man nur Werte von $E = W = 20$ bis 50 % erzielt. Dementsprechend muß man größere Mengen eines derartigen Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Umsetzungsgemisches anwenden, als theoretisch bei $E = 100$ % erforderlich wären. Das in dem Mittel vorhandene Polyisobuten,

welches sich nicht mit dem Maleinsäureanhydrid umgesetzt hat, verhält sich im Schmieröl bestenfalls inert; größere Mengen muß man sogar entfernen.

Da hierin ein evidenter Nachteil zu erblicken ist, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, solche Polyisobutene des Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100 herzustellen, in denen der Anteil E der theoretisch möglichen endständigen Doppelbindung größer ist als bisher.

Es wurde gefunden, daß man Polyisobutene des Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100 mit höherem Anteil an reaktionsfähigen Doppelbindungen als bisher durch Polymerisation von Isobuten mit Hilfe von Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator erhält, wenn man die Polymerisation bei -50 bis $+30^{\circ}\text{C}$ vornimmt, hierbei auf 1 Mol Isobuten 1 bis 20 mmol Bortrifluorid verwendet und die mittlere Polymerisationsdauer auf 1 bis 10 Minuten begrenzt.

Dieses Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator einerseits primär die Ausbildung der α -Olefinstruktur im Polyisobuten begünstigt, andererseits aber auch die Isomerisierung zu Polymeren mit innenständiger Doppelbindung. Durch Einhaltung der angegebenen kurzen Polymerisationszeiten - vorzugsweise liegen sie zwischen 3 und 5 min - die ihrerseits durch die angegebene, höher als übliche Initiatorkonzentration ermöglicht werden, wird der Isomerisierungseffekt des Bortrifluorids weitgehend unterdrückt.

Die Polymerisation kann auch in der für die kationische Polymerisation an sich bekannten Weise durch Mitverwendung von Cokatalysatoren wie Wasser oder Alkoholen beschleunigt werden. Die Menge dieser Verbindungen beträgt $0,2$ bis höchstens $1,0$ Mol%, bezogen auf die Menge des Bortrifluorids.

In allen Fällen nimmt man die Polymerisation als solche durch Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid und gegebenenfalls Zuführung des Cokatalysators in das auf -30 bis $+20^{\circ}\text{C}$ gekühlte Isobuten unter

guter Kühlung und intensiver Durchmischung diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich wie üblich vor. Den Abbruch der Polymerisation bewirkt man dann in ebenfalls bekannter Weise, durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol oder wäßrigen oder alkoholischen Laugen. Die Katalysatorreste werden sodann abfiltriert, an Adsorbentien, z.B. Aluminiumoxid adsorbiert oder mit Wasser oder Alkohol extrahiert. Lösungsmittel, Monomere und niedermolekulare Oligomere entfernt man zweckmäßigerweise durch Flashdestillation.

Wie stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum. Die Streuung indes ist im Hinblick auf die Eigenschaften der aminierten Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Addukte ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisationsgrad P ankommt, der z.B. durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation laufend ermittelt und gesteuert werden kann. Innerhalb des angegebenen Bereiches werden Polymere mit $P = 15$ bis 40 bevorzugt.

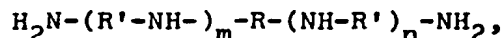
Unter dem Begriff Polyisobutene sind im Rahmen dieser Erfindung nicht nur die Homopolymerisate des Isobutens, sondern auch dessen Copolymerisate mit mindestens 80 % Isobutenanteil zu verstehen. Als Comonomere kommen in erster Linie die übrigen olefinisch ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffe in Betracht, so daß man, was von besonderer technischer Bedeutung ist, unmittelbar von den sogenannten C_4 -Schnitten ausgehen kann. Diese enthalten neben 12 bis 14 % Butanen, 40 bis 55 Butenen und bis zu 1 % Butadien zwar nur 35 bis 45 % Isobuten, jedoch bedingt die weitgehend selektive Polymerisierbarkeit des Isobutens, daß die übrigen Monomeren unter den Polymerisationsbedingungen nur zu etwa 2 bis 20 % in das Polymer eingebaut werden. Die Monomeren, die nicht reagiert haben, können für andere Zwecke verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Polyisobutene mit einem Anteil E an Doppelbindungen, die sich mit Maleinsäure(-anhydrid) umsetzen lassen, von 60 bis 90 Prozent. Der rechnerisch-theoretische Wert von $E = 100$ % würde hiernach bedeuten, daß jedes

Polyisobutenmolekül eine derart reaktionsfähige Doppelbindung enthielte. E ist in einfacher Weise und am zuverlässigsten unmittelbar aus der Säurezahl des Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Adduktes zu ermitteln.

Zur Herstellung der Mineralölhilfsmittel setzt man das Polyisobuten in bekannter Weise bei 170 bis 250°C mit der stöchiometrischen oder einer leicht überschüssigen Menge Maleinsäureanhydrid um.

Diese Addukte werden ihrerseits mit Aminen, vor allem Polyaminen der allgemeinen Formel



in der R und R' für Alkylengruppen mit 2 - 4 C-Atomen und m und n für die Werte 1 - 5 stehen, in an sich bekannter Weise in die Schmieröladditive überführt. Beispiele für derartige Polyamine sind Diäthylentriamin und Triäthylentetramin.

Die aus den erfindungsgemäßen Polyisobutenen erhältlichen Mineralölhilfsmittel zeichnen sich durch eine erhöhte Wirksamkeit W aus, die auf den Zuwachs des Anteils E der reaktionsfähigen Doppelbindungen zurückzuführen ist. Zur Feststellung der Werte W bedient man sich am einfachsten der Tüpfelmethode nach A. Schilling, "Motor Oils and Engine Lubrication", Band 1, S. 254, Scientific Publications, Ltd., 1968, bei der das Dispergiervermögen der Additive für Ruß in Schmierölen gemessen wird. Die durch die erfindungsgemäßen Polyisobutene erzielbaren Wirksamkeitsverbesserungen betragen hiernach - unter Konstanthaltung aller übrigen Parameter - etwa 5 bis 15 Prozentpunkte. Vergleichspräparate weisen für W Werte von 43 bis 53 % auf, Mittel auf Basis der neuen Polyisobuten hingegen von 50 bis 62 %.

Beispiel 1

In einer kontinuierlich arbeitenden Polymerisationsapparatur wurden pro Stunde 12 kg eines C₄-Schnittes folgender Zusammensetzung

39 % Isobuten
23 % But-1-en
8 % cis-But-2-en
12 % trans-But-2-en
1 % Butadien
17 % Butane

mit 8 g/h (= 1,4 mmol/h/mol Isobuten) BF_3 unter kräftigem Rühren und guter Kühlung bei 20°C und 2,3 bar polymerisiert. Die mittlere Verweilzeit betrug 3 Minuten. Danach wurde die Polymerisation mit 3 g Methanol/kg Reaktionsaustrag abgebrochen, wonach die Restgase, das Methanol und die niederen Oligomeren destillativ entfernt wurden. Die Ausbeute an Polymerisat des mittleren Polymerisationsgrades 16 betrug 4,1 kg, der Anteil des Isobutens darin 94 %.

Aus der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (näheres s. Beispiel 3) sowie der Bestimmung der Säurezahl des Adduktes ergab sich ein Anteil E reaktionsfähiger, vorwiegend endständiger Doppelbindungen von 88 % des theoretischen Wertes (= 100 %), welcher vorliegen würde, wenn alle Moleküle des Polymeren eine mit Maleinsäureanhydrid umsetzbare Doppelbindung hätten.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch bei -10 bis -5°C und 2,5 bar sowie einer Polymerisationsdauer von 2 Minuten, wurden 500 g Isobuten mit 6 mmol BF_3 /mol Isobuten zu 285 g Polyisobuten des mittleren Polymerisationsgrades 31 umgesetzt. Der Anteil E der reaktionsfähigen Doppelbindungen betrug 79 %.

Beispiel 3

Je 100 g der nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Polyisobutene, sowie zweier handelsüblicher Polyisobutene A und B wurden mit 20 g Maleinsäureanhydrid 4 Stunden lang unter Rühren auf 200°C erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Maleinsäureanhydrids unter stark vermindertem Druck wurden die Säurezahlen der Addukte

wie üblich ermittelt. Aus den Polymerisationsgraden P und den Säurezahlen ergab sich der Anteil E derjenigen reaktionsfähigen Doppelbindungen, die zur Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid befähigt sind.

Die Addukte wurden sodann bei 120°C mit leicht überschüssigen Mengen N-(2-Aminoäthyl)-propylen-1,3-diamin umgesetzt, wonach das überschüssige Amin mit abdestilliert wurde. Die Konstitution dieser Umsetzungsprodukte, die sowohl Amid- als auch Imidstruktur mit geradkettigen oder cyclischen Resten aufweisen können, wurde nicht ermittelt, da sie für die anwendungstechnischen Eigenschaften von sekundärer Bedeutung ist.

Zur Ermittlung ihrer Eignung als Schmiermitteladditive wurden die aminierten Polyisobuten/Maleinsäureaddukte dem Tüpfeltest nach der oben angegebenen Methode unterworfen.

Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Polyisobutene eine deutlich bessere Wirksamkeit der Additiv bedingen als die herkömmlichen.

Polyisobuten	Polymerisations-grad P	Säurezahl des MSA-Adduktes	Anteil E der mit MSA reaktiven Doppelbindungen	Wirksamkeit nach dem Tüpfeltest in %
nach Beispiel 1	14	55	88	62 %
nach Beispiel 2	31	24	79	56 %
handelsüblich A	15	16	28	43 %
handelsüblich B	22	28	66	43 %

MSA = Maleinsäureanhydrid